

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 552 443**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **84 14602**

⑬ Int Cl<sup>a</sup> : C 10 K 3/06; C 10 J 3/57; C 07 C 31/04.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑭ Date de dépôt : 24 septembre 1984.  
⑮ Priorité : DE, 24 septembre 1983, n° P 33 34 687.9.

⑰ Demandeur(s) : Société dite : **KLOCKNER-HUMBOLDT-  
DEUTZ AKTIENGESELLSCHAFT, société par actions de  
droit allemand. — DE.**

⑯ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 29 mars 1985.

⑱ Inventeur(s) : Ihsan Barin et Roland Pfeiffer.

⑲ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑳ Titulaire(s) :

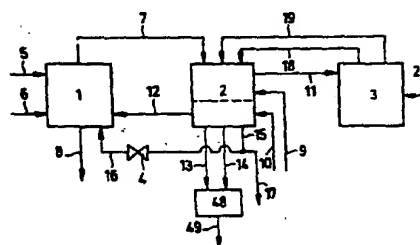
㉑ Mandataire(s) : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et  
Lepeudry.

㉒ Procédé et appareil de préparation d'un gaz de synthèse, consistant en hydrogène et monoxyde de carbone, par  
gazéification de matières carbonées dans un réacteur à bain de fer.

㉓ Procédé et appareil de préparation d'un gaz de synthèse,  
consistant en hydrogène et monoxyde de carbone, par gazéifi-  
cation de matières carbonées dans un réacteur à bain de fer.

Dans un réacteur 1 à bain de fer, on gazéifie une matière  
carbonée 5, notamment du charbon, en présence de fondants  
6 et d'oxygène 15, 4, 16. Dans un récipient 2 de refroidisse-  
ment, le gaz est enrichi en hydrogène, provenant d'une cellule  
3 d'électrolyse à température élevée de la vapeur d'eau 11. Le  
mélangeur 48 du gaz 13 et de l'hydrogène 14 donne un gaz  
de synthèse 49 contenant 2 moles d'hydrogène pour 1 mole  
de CO.

Application : production directe de méthanol.



**FR 2 552 443 - A1**

L'invention concerne un procédé et un appareillage pour préparer un gaz de synthèse consistant en de l'hydrogène et en du monoxyde de carbone.

Comme matières à utiliser, on peut citer toutes  
5 les matières carbonées comme, par exemple, des huiles résiduelles lourdes, mais en particulier des matières carbonées solides allant de la tourbe en passant par le charbon de bois, le lignite brun jusqu'aux houilles riches en soufre, avec introduction d'adjuvants de réaction comme des générateurs  
10 de laitier et des agents de gazéification comme, de préférence, de l'oxygène et de l'hydrogène industriels.

On sait, par exemple, du fait de la demande de brevet DE-A-3 137 755, gazéifier des matières carbonées dans un réacteur comportant un bain de fer, ce qui produit un gaz de  
15 synthèse constitué d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Mais, en raison du rapport molaire défavorable de l'hydrogène au monoxyde de carbone, un tel gaz de synthèse ne peut être utilisé ultérieurement.

L'invention vise donc, en utilisant de nouveaux aspects techniques et des points de vue économiques tout en obtenant un rendement aussi élevé que possible et en évitant les procédés classiques insuffisants connus, à préparer un gaz de synthèse qui présente une composition stoechiométrique déterminée et que l'on peut donc utiliser directement pour un  
25 procédé subséquent de transformation.

On résout le problème ainsi posé en soumettant un gaz sans soufre, obtenu dans un réacteur à bain de fer par gazéification de matières carbonées, en particulier du charbon, à un enrichissement en de l'hydrogène supplémentaire de  
30 manière qu'il présente, comme gaz de synthèse, un rapport molaire de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone.

En utilisant comme gazéificateur un réacteur à bain de fer, on peut produire très avantageusement et de manière  
35 simple et économique un gaz de synthèse très largement exempt

de gaz carbonique. Un traitement particulier de désulfuration de ce gaz de synthèse n'est pas nécessaire et, en comparaison des procédés classiques de gazéification, on peut se dispenser des parties correspondantes de l'installation.

5 Par un enrichissement en hydrogène supplémentaire, que l'on peut avantageusement produire également dans le procédé de l'invention, on permet ou garantit un réglage constant d'un rapport molaire, dans le gaz de synthèse, de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone, ce qui permet d'utiliser ce gaz de synthèse enrichi, en n'ayant à régler  
10 que les paramètres d'utilisation, directement comme matière première pour un procédé subséquent de transformation.

Dans un développement de l'invention, on prévoit d'utiliser comme matière première pour la synthèse du méthanol le gaz de synthèse présentant un rapport molaire de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone. Ainsi, en partant de charbons d'un prix avantageux, pouvant présenter un mauvais pouvoir d'agglutination ainsi que des teneurs assez fortes en soufre et en cendres, on obtient pour la préparation du méthanol un procédé utilisant du charbon et qui est  
15 même avantageux économiquement en comparaison de procédés classiques de préparation de méthanol à base de gaz naturels, de naphta ou d'huiles de chauffe lourdes.

Dans un autre développement de l'invention, il est  
25 prévu de faire passer par un récipient de refroidissement le gaz produit dans le réacteur à lit de fer et de l'enrichir ensuite en hydrogène supplémentaire.

Dans le récipient de refroidissement, le gaz ainsi produit est refroidi d'environ 1400°C à environ 150°C, et l'énergie calorifique peut être exploitée avantageusement et servir à chauffer d'autres parties de l'installation ou à produire de l'agent de gazéification. Après refroidissement et dépoussiérage du gaz produit, celui-ci est enrichi en hydrogène supplémentaire dont la quantité permet de parvenir exactement au rapport stoechiométrique de l'hydrogène au monoxyde  
35

de carbone pour la synthèse, directement subséquente, du méthanol.

Dans un développement du procédé, on prévoit d'obtenir, par électrolyse à température élevée de la vapeur d'eau, l'hydrogène supplémentaire destiné à enrichir le gaz produit dans le réacteur à bain de fer.

L'électrolyse à température élevée permet très avantageusement une amélioration de la rentabilité de la décomposition de la vapeur d'eau en diminuant à des températures élevées la consommation en énergie électrique du fait de l'abaissement de la tension de cellules réversibles et de l'amélioration de la conductibilité de l'électrolyte.

Dans un développement particulier du procédé de l'invention, il est prévu de réaliser la coupure de la vapeur d'eau en opérant l'électrolyse à la température élevée, de préférence sous une pression de 35 bars et à une température de 800°C, ce qui décompose la vapeur d'eau en de l'hydrogène et de l'oxygène. Ces paramètres de fonctionnement permettent une diminution optimale de la consommation d'énergie électrique pour la production d'hydrogène et d'oxygène.

Dans un autre développement de l'invention, il est prévu de produire dans le récipient de refroidissement la vapeur d'eau destinée à l'électrolyse à température élevée.

On peut de cette façon retenir très avantageusement l'enthalpie du gaz produit dans le procédé et l'utiliser pour produire de la vapeur d'eau comme milieu d'alimentation ainsi que pour chauffer la cellule d'électrolyse.

Dans un autre développement de l'invention, il est prévu de faire passer par le récipient de refroidissement l'hydrogène et l'oxygène produits lors de l'hydrolyse à température élevée. On peut ainsi obtenir également un refroidissement des gaz purs en utilisant l'énergie thermique qu'ils contiennent.

Dans un autre développement de l'invention, il est prévu d'acheminer partiellement vers le réacteur à bain de

fer l'oxygène produit par l'électrolyse à température élevée. Ainsi, le processus de gazéification qui se déroule dans le réacteur à bain de fer est alimenté en oxygène servant d'agent de gazéification et qui provient très avantageusement du procédé lui-même. L'excédant de l'oxygène produit peut être  
5 acheminé vers d'autres applications, par exemple être introduit dans un réseau de conduites d'acheminement d'oxygène dans l'usine.

Dans un autre développement de l'invention, il est  
10 prévu de produire dans le récipient de refroidissement, avantageusement à 3 bars, l'hydrogène qui sera acheminé au réacteur à bain de fer. De cette façon, on peut produire très avantageusement aussi dans le récipient de refroidissement, à une pression favorable de 3 bars, l'hydrogène servant d'agent de  
15 gazéification, en utilisant l'énergie thermique du gaz produit et en utilisant l'hydrogène et l'oxygène produits à l'état gazeux lors de l'électrolyse à température élevée.

Dans un autre développement de l'invention, on fait passer le gaz produit dans le réacteur à bain de fer en partie par une étape de conversion du monoxyde de carbone et une  
20 étape d'adsorption du gaz carbonique. Ainsi, en des sites dans lesquels l'énergie électrique est trop onéreuse ou peu rentable pour l'exploitation d'une cellule d'électrolyse, on peut avantageusement faire appel à une autre possibilité consistant  
25 à traiter le gaz produit dans le réacteur à bain de fer de manière que le gaz de synthèse qui en résulte présente le rapport molaire stoechiométrique nécessaire.

A cet effet, on obtient selon l'invention l'hydrogène supplémentaire, destiné à enrichir le gaz produit dans  
30 le réacteur à bain de fer, par une transformation de conversion du monoxyde de carbone en hydrogène et gaz carbonique. Ainsi, on peut très simplement par conversion du monoxyde de carbone, présent en excès dans le gaz produit, réaliser un enrichissement en hydrogène.

35 Dans une form particulière de réalisation de cette

variante du procédé, il est prévu de réaliser la conversion du monoxyde de carbone par injection d'eau dans le gaz provenant du réacteur à lit de fer et qui est avantageusement à 1400°C. Dans ce que l'on appelle un refroidissement/conversion, 5 il se produit assez rapidement, même sans catalyseurs, l'équilibre eau/gaz avec formation d'hydrogène et de gaz carbonique à des températures supérieures à environ 950°C. Au-dessous de 950°C environ, il est recommandé d'accélérer la conversion du monoxyde de carbone par des surfaces, à rôle catalytique, constituées par exemple par des composés du cobalt et 10 du nickel.

Par l'injection d'eau dans le gaz produit dans le procédé, on parvient avantageusement à maintenir l'enthalpie du gaz ainsi produit dans le processus de conversion pour produire de la vapeur d'eau et refroidir le gaz ainsi produit 15 jusqu'à environ 570°C, de manière que le gaz de synthèse résultant contienne encore du gaz carbonique mais présente le rapport stoechiométrique nécessaire de l'hydrogène au monoxyde de carbone.

20 Pour séparer le CO<sub>2</sub> gazeux faisant partie du gaz de synthèse, il est prévu selon l'invention d'éliminer le gaz carbonique du gaz de synthèse par absorption par de la potasse chaude. L'absorption, par exemple une absorption par de la potasse chaude en une étape avec écoulement divisé, permet 25 d'effectuer de façon très simple et particulièrement rentable une extraction du gaz carbonique du gaz de synthèse pour parvenir à des teneurs résiduelles inférieures à 0,5 % en volume. On peut avantageusement, dans le procédé selon l'invention, utiliser l'enthalpie du gaz produit pour chauffer partiellement la colonne de désorption, lors de l'absorption du gaz 30 carbonique, ce qui diminue l'énergie étrangère nécessaire.

Le procédé de l'invention sera maintenant décrit plus en détail, à titre illustratif et nullement limitatif, en regard du dessin annexé dont les figures 1 et 2 sont des 35 représentations modulaires schématiques de ce procédé, et en

liaison avec les données figurant notamment sur les tableaux 1 et 2.

Comme la figure 1 le montre, on achemine continuellement vers un réacteur 1 à bain de fer, pour produire un gaz 5 pauvre en soufre et consistant essentiellement en hydrogène et en monoxyde de carbone, 50 tonnes de charbon par heure, comme solides, par un conduit 5 d'introduction et 10 t/h de fondants ou d'additifs par un conduit 6 d'introduction. Dans l'exemple 1 de calcul selon le tableau 1, les fondants ou ad- 10 ditifs consistent en chaux vive  $\text{CaO}$ . On peut aussi utiliser comme fondant du calcaire  $\text{CaCO}_3$ , de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ou d'autres substances à rôle de générateur de laitier basique. Le gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , libéré lors de la calcination dans le réacteur 1 à bain de fer, est entièrement transformé 15 aux températures opératoires élevées d'environ  $1400^\circ\text{C}$ , selon la réaction de Boudouard avec du carbone solide, en monoxyde de carbone.

Comme agents de gazéification, on introduit dans le réacteur 1 à bain de fer de l'oxygène par le conduit de gaz 20 16 ainsi que de la vapeur d'eau par le conduit de gaz 12. Le laitier de fixation de soufre, indiqué par  $\text{CaS}$  dans le tableau 1 et que l'on obtient lors de la gazéification des matières carbonées, est retirée du réacteur 1, continuellement ou de façon discontinue à raison de 16 t/h, par une sortie 8 de lai- 25 tier.

Le gaz ainsi produit sort du réacteur 1 à bain de fer à une température d'environ  $1400^\circ\text{C}$  par un conduit de gaz 7 et, de là, il est acheminé dans le récipient 2 de refroidissement, dans lequel il est refroidi jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  environ.

30 Dans une cellule 3 d'électrolyse à température élevée, reliée au récipient 2 de refroidissement, la vapeur d'eau est décomposée en oxygène et hydrogène à  $800^\circ\text{C}$  et sous une pression de 35 bars. Par un conduit 19 de gaz, l'hydrogène parvient au récipient 2 de refroidissement dans lequel, d la 35 même façon que le gaz produit, il est refroidi jusqu'à environ

150°C. L'hydrogène et le gaz produit sont retirés séparément l'un de l'autre du récipient 2 de refroidissement. L'hydrogène sort par un conduit 14 de gaz du récipient 2 de refroidissement et, parallèlement, le gaz produit et refroidi quitte le récipient 2 par un conduit 13 de gaz. Les conduits 13 et 14 débouchent dans un mélangeur 48 de gaz, dans lequel le gaz obtenu dans le procédé et l'hydrogène, provenant du récipient 2 de refroidissement, sont mélangés l'un à l'autre. On enrichit ainsi selon l'invention le gaz obtenu dans le procédé par de l'hydrogène de manière qu'il en résulte un gaz de synthèse présentant un rapport molaire stoechiométrique et pouvant servir par exemple de matière première pour la synthèse du méthanol. Ce gaz de synthèse ainsi rééquilibré peut être acheminé directement par un conduit 49 à cette synthèse du méthanol.

Dans le récipient 2 de refroidissement, l'énergie thermique du gaz obtenu dans le procédé sert à produire de la vapeur d'eau. Ainsi, on prépare d'une part avantageusement de la vapeur d'eau comme agent de gazéification pour le réacteur 1 à bain de fer et, d'autre part, on produit de la vapeur d'eau destinée à alimenter l'électrolyse 3 réalisée à température élevée. Par un conduit d'eau 10, de l'eau est acheminée sous une pression de 3 bars dans le récipient 2 de refroidissement dans lequel elle est transformée en vapeur acheminée par le conduit de gaz 12 au réacteur 1 à bain de fer. La vapeur d'eau produite à l'aide de la chaleur, provenant du procédé, dans le récipient de refroidissement sert d'agent de gazéification de la matière carbonée. On obtient ainsi très avantageusement que le système lui-même se procure la vapeur d'eau nécessaire comme agent de gazéification pour le processus de gazéification. Il n'est ainsi pas nécessaire de préparer à l'extérieur, en d'autres sources, la vapeur d'eau à utiliser. Par un conduit 9, de l'eau sous une pression à 35 bars est introduite dans le récipient 2 de refroidissement, dans lequel elle est transformée en vapeur d'eau surchauffée



que le conduit de vapeur 11 achemine pour servir d'alimentation à l'électrolyse réalisée à température élevée. L'utilisation de l'électrolyse à température élevée permet très avantageusement de diminuer la consommation d'énergie électrique introduite par le conducteur 20 dans la cellule 3 d'électrolyse. L'oxygène produit au cours de l'électrolyse à température élevée dans la cellule 3 est acheminé par un conduit 18 au récipient 2 de refroidissement et y est refroidi de 800°C à 150°C. Selon l'invention, après avoir cédé son énergie calorifique dans le récipient 2, l'oxygène obtenu par électrolyse à température élevée sert d'agent de gazéification de la matière carbonée utilisée pour la préparation du gaz par le procédé de l'invention. Ainsi, on obtient très avantageusement que l'oxygène nécessaire soit produit et utilisé dans le procédé lui-même, et qu'il ne soit pas nécessaire de faire venir de l'oxygène de l'extérieur. Du récipient 2 de refroidissement, l'oxygène parvient par un conduit de gaz 15, une étape 4 d'expansion par détente et un conduit de gaz 16, dans le réacteur 1 où il sert d'agent de gazéification. L'excès d'oxygène est prélevé sur un conduit de gaz 15 et retiré par un conduit 17 de dérivation de gaz permettant de l'acheminer vers d'autres fins d'utilisation.

Deux exemples d'application permettent ci-après de donner un calcul des bilans de matières et d'énergie pour la mise en oeuvre technique ou industrielle de la synthèse du méthanol selon l'invention :

#### Exemple 1

Il s'agit de préparer des matières premières pour la mise en oeuvre industrielle de la synthèse du méthanol :



dans une installation dont la production quotidienne est par exemple de 2500 tonnes de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , avec les paramètres opératoires :

$p = 30 \text{ à } 50 \text{ bars}$ ,  $T : \text{envir } 350^\circ\text{C}$ , et

$$\Delta H_R (623 \text{ K}) = -101,59 \text{ kJ/m l}$$

$$2500 \text{ t } \text{CH}_3\text{OH/jour} \approx 3255 \text{ kmol } \text{CH}_3\text{OH/h}$$

Les courants de matières nécessaires représentent donc :

$$\begin{aligned} \text{CO} &: 3255 \text{ kmol/h} = 904 \text{ mol/s} \\ 5 \quad \text{H}_2 &: 6510 \text{ kmol/h} = 1808 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

On produit ces courants de matières dans un réacteur à bain de fer dont le volume interne présente une capacité de 100 tonnes de fer fondu.

La consommation spécifique de charbon nécessaire est d'environ 0,5 tonne de charbon par tonne de fer fondu par heure.

La cellule d'électrolyse à température élevée utilisée dans le présent exemple de calcul consiste en un électrolyte solide conducteur des ions oxygène, de préférence de l'oxyde de zirconium stabilisé, et en des électrodes semi-conductrices par oxydation, formées de préférence de composés de lanthane et de cobalt ou de lanthane et de chrome comportant des dopes. La résistance spécifique  $\rho$  de l'électrolyte solide est de  $40 \text{ } \Omega \text{ cm}$  pour une température de réaction de  $800^\circ\text{C}$ , la puissance volumique ou densité de puissance est de  $2000 \text{ W/m}^2$ , la surface des électrodes représente  $149\,900 \text{ m}^2$ .

Pour obtenir le rapport molaire nécessaire pour la synthèse du méthanol, il faut produire par l'électrolyse à température élevée 1238 moles d'hydrogène par seconde. Pour produire cette quantité d'hydrogène, conviennent les conditions thermodynamiques suivantes de réaction ( $p = 35 \text{ bars}$ ,  $T = 800^\circ\text{C}$ ) :

Besoin en énergie de la réaction :	$\Delta H_R = 308,3 \text{ MW}$
Energie externe (énergie électrique) :	$\Delta G_R = 253,6 \text{ MW}$
Entropie (chaleur) :	$T\Delta S_R = 54,2 \text{ MW}$
30 Production de chaleur par la cellule :	45,7 MW
Consommation en énergie électrique :	299,3 MW
Tension de cellule réversible, FEM :	1,06 V
Tension d'électrolyse :	$\Delta U_{\text{ges}} = 1,25 \text{ V}$

Chute de tension par résistance ohmique  
de l'électrolyte :

$$U = 0,19 \text{ V}$$

Dans le présent exemple de calcul, on ne tient pas compte des pertes par polarisation, car elles sont très différentes ou dépendent de chaque matériau d'électrode. Lors  
5 de la réalisation de l'appareil de l'invention, il faut cependant tenir compte des pertes par polarisation.

Comme chaleur nécessaire au procédé, il faut procurer à la cellule :

$$10 \quad (54,2 \text{ MW} - 45,7 \text{ MW}) = 8,5 \text{ MW}.$$

On obtient cette quantité de chaleur en surchauffant de 800°C à 970°C la vapeur utilisée dans le procédé.

TABLEAU 1

15	Conduit	Milieu ou agent en moles/s	MW	T K	p bars
5	Charbon	: 50 t/h	-35,5	298	-
6	Fondant (CaO)	: 10 t/h	-31,7	298	-
7	CO : 904, H <sub>2</sub>	: 570	-31,3	1673	3
8	Laitier (CaS)	: 16 t/h	-42,8	1673	-
9	H <sub>2</sub> O	: 1238	-354,0	298	35
10	H <sub>2</sub> O	: 29	-8,3	298	3
11	H <sub>2</sub> O	: 1238	-255,3	1243	35
12	H <sub>2</sub> O	: 29	-6,9	400	3
13	CO : 904, H <sub>2</sub>	: 570	-94,2	423	3
14	H <sub>2</sub>	: 1238	4,5	423	35
15	O <sub>2</sub>	: 619	2,3	423	35
16	O <sub>2</sub>	: 431	0	298	3
17	O <sub>2</sub>	: 188	0,7	423	35
18	O <sub>2</sub>	: 619	15,5	1073	35
19	H <sub>2</sub>	: 1238	28,5	1073	35
20	Energie électrique:	299,3 MW	-	-	-

La figure 2 montre une variante de production de gaz de synthèse pour la préparation du méthanol.

Exemple 2

En partant des mêmes données de base pour la synthèse du méthanol, on introduit, selon l'exemple 2 et le tableau 2, dans le réacteur 1' à bain de fer, par un conduit 30  
5 92,5 tonnes de charbon par heure et par un conduit 31 18,4 tonnes d'additifs ou fondants, comme générateurs de laitier, par heure. On injecte l'oxygène et la vapeur d'eau, agents de gazéification, par des conduits 32 et 33. On retire par une sortie 34 du laitier, en une quantité de 29,4 t/h, du laitier.  
10 liquide comme produit liquide de réaction du réacteur 1' à bain de fer.

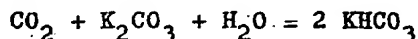
Le gaz obtenu du procédé dans le réacteur 1' est acheminé par un conduit 35 à une étape 36 de conversion du monoxyde de carbone, pour ajuster au rapport molaire nécessaire  
15 d'hydrogène au monoxyde de carbone. Par injection d'eau, par un conduit 37, dans le gaz à 1400°C environ, on obtient un refroidissement du gaz obtenu dans le procédé ainsi qu'une transformation (refroidissement/conversion) de conversion du monoxyde de carbone présent dans le gaz obtenu dans le procédé.  
20 On enrichit ainsi en hydrogène le gaz obtenu dans le procédé de manière qu'il en résulte un gaz de synthèse présentant un rapport molaire de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone. Ce gaz de synthèse contient cependant, à la sortie de l'étape 36 de conversion du monoxyde de carbone,  
25 du gaz carbonique et on l'achemine par un conduit de gaz 38 à une étape 39 de séparation du gaz carbonique, qui présente une colonne 40 d'absorption et une colonne 42 de désorption.

On peut enlever du gaz de synthèse le gaz carbonique que celui-ci contient en appliquant divers procédés connus, par exemple un procédé d'absorption physico-chimique ou  
30 par lavage à l'aide d'une solution de soude.

Dans une forme avantageuse de réalisation de l'invention, on prévoit dans l'étape 39 de séparation du gaz carbonique un lavage par de la potasse chaude avec écoulement  
35 divisé. On exploite ainsi le fait que, lors de la réaction du

gaz carbonique avec du carbonate de potassium en phase aqueuse, la courbe obtenue à l'équilibre présente même à des températures élevées encore un déroulement favorable à l'absorption. Comme on effectue l'absorption et la désorption à des températures très voisines les unes des autres, il n'est pas nécessaire de faire appel, pour l'agent de lavage, à des échangeurs de chaleur onéreux et qui seraient, sinon, nécessaires. Un autre avantage consiste en ce que le composant acide absorbé conserve, jusqu'à de faibles charges, encore une pression notable, de sorte qu'il faut relativement peu de vapeur d'eau pour la régénération à chaud.

Dans l'étape 39 d'absorption du gaz carbonique, on introduit le gaz de synthèse contenant  $\text{CO}_2$ , sous une pression de 3 bars et à la température de  $150^\circ\text{C}$ , dans la colonne d'absorption 40, dans laquelle se produit l'extraction par lavage du gaz carbonique par une réaction chimique :



Le gaz de synthèse purifié quitte la colonne d'absorption 40 par un conduit 41, à environ  $50^\circ\text{C}$ , et il est acheminé directement vers la synthèse du méthanol. Le liquide de lavage chargé de gaz carbonique est acheminé par un circuit de recyclage dans la colonne de désorption 42 à l'entrée de laquelle ce liquide de lavage est détendu de 3 bars à la pression atmosphérique. Il se produit une évaporation d'eau jusqu'à atteindre la pression de saturation correspondante.

A l'intérieur de la colonne 42 de désorption, le liquide de lavage (solution de  $\text{KHCO}_3$ ) est chauffé jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  avec libération de  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  dégagé est retiré, sous forme d'un mélange gaz carbonique/vapeur d'eau, par un conduit 43 de la colonne 42 de désorption.

Le chauffage de la colonne 42 de désorption s'effectue en partie par l'énergie calorifique contenue dans le gaz de synthèse ainsi que par la vapeur chaude introduite par un conduit 44 et retirée à nouveau par un conduit 45. Avant d'être acheminé de nouveau vers la colonne 40 d'absorption, le

liquide de lavage est refroidi à 40°C. Pour cela, on introduit par un conduit 46 dans la colonne 42 de désorption de l'eau de refroidissement que l'on en retire à nouveau, après le processus de refroidissement, par un conduit 47.

5 Une autre variante opératoire peut, comme représenté en trait interrompu sur la figure 2, avoir l'aspect suivant :

Une conversion du monoxyde de carbone n'est entreprise que sur un courant de gaz 50 représentant une partie du gaz obtenu dans le réacteur 1' à bain de fer. L'autre courant  
10 partiel 51 du gaz produit est envoyé dans un récipient 52 de refroidissement dans lequel l'énergie calorifique de ce courant partiel de gaz 51 permet la production de vapeur d'eau. Pour cela, on peut introduire par exemple en partie l'eau de refroidissement, qui a été préchauffée par son utilisation,  
15 ou bien le condensat de vapeur de chauffage provenant de la colonne de désorption, dans le récipient 52 de refroidissement pour y produire de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau peut être acheminée d'une part comme agent de gazéification au réacteur 1' à bain de fer ou, d'autre part, servir à chauffer la co-  
20 lonne de désorption.

Le mélange gaz carbonique/vapeur d'eau libéré dans la colonne 42 de désorption peut par exemple être acheminé également, comme agent de gazéification, au réacteur 1' à bain de fer. Ces mesures permettent d'augmenter le degré glo-  
25 bal d'efficacité ou rendement global du procédé ou bien la rentabilité de la synthèse du méthanol.

Par ailleurs, on peut placer, dans tous les endroits nécessaires des conduits de l'installation, des appareils de mesure et de régulation de la pression, de la température et  
30 des débits, ainsi que des appareils d'analyse pour la détermination de la composition des gaz (par exemple la concentration en CO, en H<sub>2</sub>).

TABLEAU 2

Conduit	Agent	en moles/s	MW	T K	p bars
30	Charbon	: 92,5 t/h	- 65,3	298	-
31	Fondant (CaO)	: 18,4 t/h	- 58,3	298	-
32	O <sub>2</sub>	: 794	0	298	3
33	H <sub>2</sub> O	: 53	- 12,7	400	3
34	Laitier (CaS)	: 29,4 t/h	- 78,7	1673	-
35	CO : 1664, H <sub>2</sub>	: 1049	- 57,6	1673	3
37	H <sub>2</sub> O	: 1673	-478,8	298	3
38	CO : 904, H <sub>2</sub>	: 1808	-536,4	840	3
et	CO <sub>2</sub> : 760, H <sub>2</sub> O	: 913	"	"	"
41	CO : 904, H <sub>2</sub>	: 1808	-132,2	323	2,5
et	H <sub>2</sub> O	: 142	"	"	"
43	CO <sub>2</sub> : 760, H <sub>2</sub> O	: 771	-482,2	357	1,1
44	H <sub>2</sub> O	: 690	-161,9	523	5
45	H <sub>2</sub> O	: 690	-185,6	357	5
46	H <sub>2</sub> O	: 38583	-11029	298	1
47	H <sub>2</sub> O	: 38583	-10927	333	1

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un gaz de synthèse consistant en de l'hydrogène et en du monoxyde de carbone, procédé caractérisé en ce qu'on enrichit en hydrogène supplémentaire du gaz sans soufre obtenu dans un réacteur à bain de fer par gazéification de matières carbonées, notamment du charbon, de manière que ce gaz présente, comme gaz de synthèse, un rapport molaire de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise le gaz de synthèse, présentant un rapport molaire de 2 moles d'hydrogène pour 1 mole de monoxyde de carbone, comme matière première pour la synthèse du méthanol.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fait passer le gaz provenant du réacteur à bain de fer par un récipient de refroidissement puis on l'enrichit en hydrogène supplémentaire.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrogène supplémentaire, destiné à enrichir le gaz obtenu dans le réacteur à bain de fer, est produit par électrolyse de vapeur d'eau à température élevée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue, par électrolyse à température élevée, la décomposition de la vapeur d'eau en opérant de préférence sous une pression de 35 bars et à une température de 800°C, ce qui provoque la décomposition de la vapeur d'eau en hydrogène et en oxygène.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la vapeur d'eau nécessaire pour l'électrolyse à température élevée est produite dans le récipient de refroidissement.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait passer par le récipient de refroidissement l'hydrogène et l'oxygène pro-



duits par électrolyse à température élevée.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on achemine vers le réacteur à bain de fer une partie de l'oxygène produit par électrolyse à température élevée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on produit dans le récipient de refroidissement de la vapeur d'eau sous une pression qui est de préférence de 3 bars et que l'on achemine vers le réacteur à bain de fer.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on achemine une partie du gaz obtenu dans le réacteur à bain de fer vers une étape de conversion du monoxyde de carbone et une étape d'absorption du gaz carbonique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on obtient, par une conversion du monoxyde de carbone en hydrogène et gaz carbonique, l'hydrogène supplémentaire destiné à enrichir le gaz produit dans le réacteur à bain de fer.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la conversion du monoxyde de carbone s'effectue par injection d'eau dans le gaz provenant du réacteur à bain de fer et qui est avantageusement à 1400°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on élimine le gaz carbonique du gaz de synthèse par absorption par de la potasse (carbonate de potassium) chaude.

14. Appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte un réacteur (1) à bain de fer qui est relié, par des conduits de gaz (7, 11, 12, 15, 16, 18, 19) et un récipient (2) de refroidissement à un dispositif (3, 36) de production d'hydrogène.

15. Appareil selon la revendication 14, caracté-  
risé en ce que le dispositif de production d'hydrogène con-  
siste en une cellule (3) d'électrolyse à température élevée.

5 16. Appareil selon la revendication 14, caractéri-  
sé en ce que le dispositif de production d'hydrogène consiste  
en une étape (36) de conversion du monoxyde de carbone, sui-  
vie d'une étape (39) d'absorption du monoxyde de carbone.

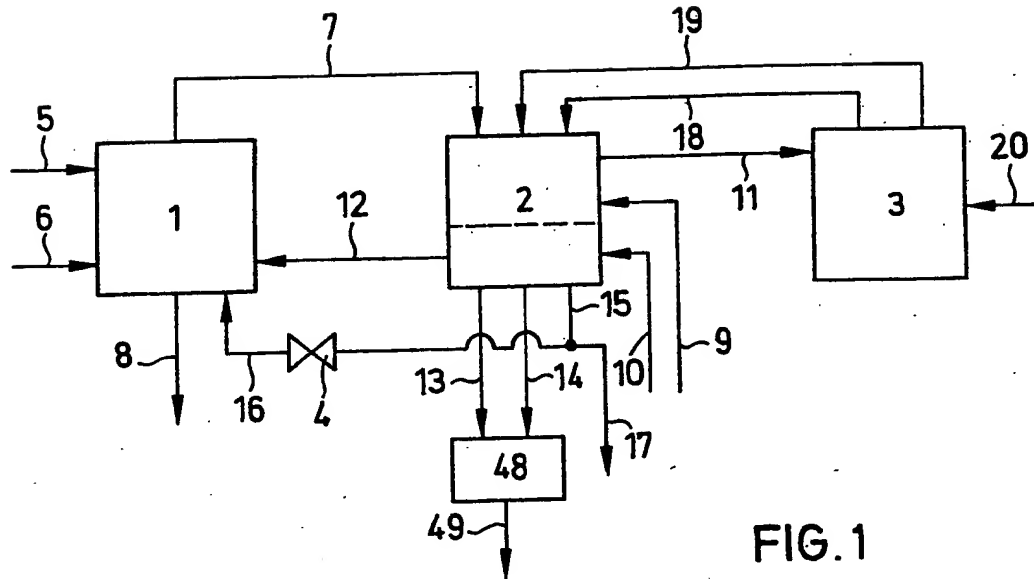


FIG. 1

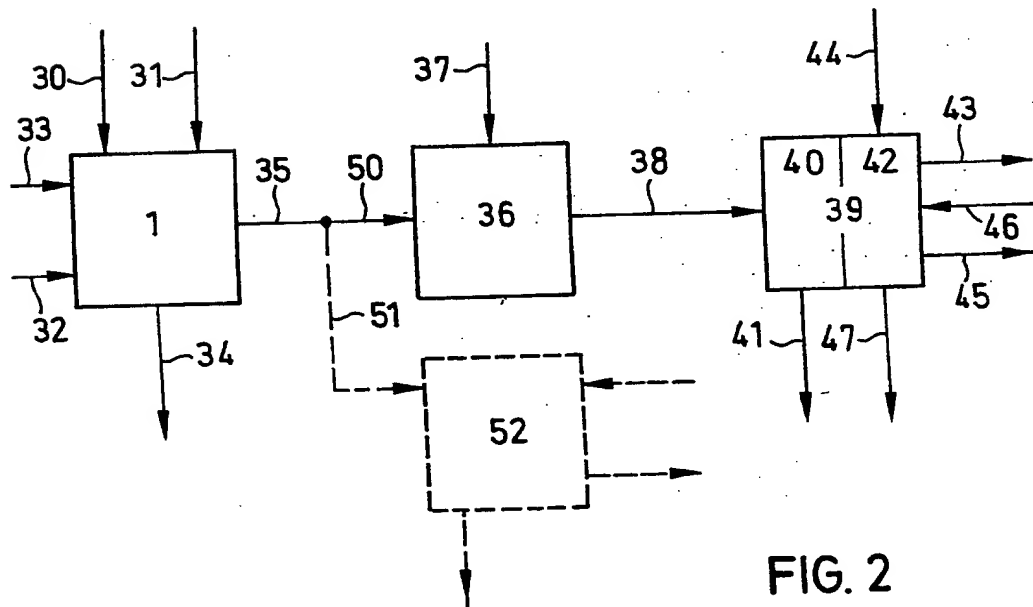


FIG. 2